

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-74731

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月10日

C 03 C 3/091

6971-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 医薬用硼珪酸ガラス

⑮ 特 願 平2-180138

⑯ 出 願 平2(1990)7月6日

⑰ 発 明 者 大 門 喜 昌 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社  
内

⑱ 出 願 人 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

医薬用硼珪酸ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) 重量百分率で、 $\text{SiO}_2$  74.5～76.5%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  9.5～11.5%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6.1～7.5%、 $\text{Na}_2\text{O}$  5.0～7.5%、 $\text{K}_2\text{O}$  0.5～2.0%、 $\text{CaO}$  0.5～1.5%の組成を有し、液相温度の粘度が $\log \eta$ で5.0以上であり、熱膨張係数が30～380℃で $46 \sim 53 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることを特徴とする医薬用硼珪酸ガラス。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、医薬用アンプル、バイアル、注射器等の医療器具及び化学用体積計に使用される無色透明な医薬用硼珪酸ガラスに関するものである。

〔従来技術とその問題点〕

従来より医薬用アンプル、バイアル、注射器等の医療器具及び化学用体積計に使用されるガラス

としては、化学的耐久性を向上するためにBaOを添加した硼珪酸ガラスが使用されている。

しかしながら一般にBaOを添加した硼珪酸ガラスは、ガラス熔融時あるいは成管時にBaO成分とアルミナ系耐火物との反応によってバリウム長石結晶が析出しやすく、生産歩留りが低下すると共に薬品中の硫酸イオンとガラス中のバリウムとが反応して沈殿物が生じる恐れがある。

このような事情からBaOを含有しない医薬用硼珪酸ガラスが各種提案されており、例えば特公昭63-11293号公報には、BaOを含有せず、優れた化学的耐久性、成形性を具備する医薬用硼珪酸ガラスが開示され、また特開昭64-18939号公報には、BaOを含有せず、優れた化学的耐久性を具備する医薬用硼珪酸ガラスが開示されている。

しかしながら特公昭63-11293号公報の硼珪酸ガラスは、 $\text{SiO}_2$ を74.0%以下しか含有しないため、熱膨張係数が大きくなりすぎて耐熱性が低下し、その結果二次熱加工した場合、直ちに徐冷しないとガラス加工品が破損する恐れがある。

さらに特開昭64-18939号公報の硼珪酸ガラスは、 $Al_2O_3$ を6.0%以下しか含有しないため、液相温度の粘度が低くなりすぎ、成管中に結晶を析出しやすくなって生産歩留りが低下するという問題がある。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、 $BaO$ を含有しないためにバリウム長石結晶が析出せず、優れた化学的耐久性を有し、熱膨張係数が $30\sim 380^\circ C$ で $46\sim 53\times 10^{-7}/^\circ C$ 、液相温度の粘度が $\log \eta$ で5.0以上である医薬用硼珪酸ガラスを提供することである。

〔発明の構成〕

本発明の医薬用硼珪酸ガラスは、重量百分率で $SiO_2$  74.5~76.5%、 $B_2O_3$  9.5~11.5%、 $Al_2O_3$  6.1~7.5%、 $Na_2O$  5.0~7.5%、 $K_2O$  0.5~2.0%、 $CaO$  0.5~1.5%の組成を有し、液相温度の粘度が $\log \eta$ で5.0以上であり、熱膨張係数が $30\sim 380^\circ C$ で $46\sim 53\times 10^{-7}/^\circ C$ であることを特徴とする。

本発明のガラス組成を上記のように限定した理

由を以下に説明する。

$SiO_2$ は、主要なガラス形成酸化物であるが、76.5%より多い場合は、ガラスの熔融性及び加工性が著しく悪くなり、一方74.5%より少ない場合は、熱膨張係数が大きくなりすぎて、加工したガラスが破損しやすくなる。

$B_2O_3$ は、ガラスの熔融性を向上させる成分であるが、11.5%より多い場合は、化学的耐久性が悪くなり、一方9.5%より少ない場合は、上記効果が得られ難い。

$Al_2O_3$ は、ガラスの失透を抑制し、化学的耐久性を向上させる成分であるが、7.5%より多い場合は、ガラスの熔融性が悪くなって、脈理や泡が発生しやすくなり、一方6.1%より少ない場合は、液相温度の粘度が $\log \eta$ で5.0以下となり、成管中に結晶が析出しやすくなる。

$Na_2O$ は、ガラスの熔融性を向上すると共に熱膨張係数を向上させる効果があるが、7.5%より多い場合は、化学的耐久性が悪くなると共に熱膨張係数が高くなりすぎて加工したガラスが破損しや

すくなり、一方5.0%より少ない場合は、上記効果が得られない。

$Na_2O$ の一部を $K_2O$ で置換すると化学的耐久性が向上し、液相温度が下がって失透しにくくなるが、 $K_2O$ が2.0%より多い場合は、ガラスの粘度が上がって熔融性が悪くなり、一方0.5%より少ない場合は、上記効果が得られ難い。

$CaO$ は、ガラスの熔融性及び化学的耐久性を向上させるが、1.5%より多い場合は、熱膨張係数が高くなりすぎて、0.5%より少ない場合は、上記効果が得られ難い。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

次表は、本発明のガラス(試料No.1~5)及び比較例のガラス(試料No.6~8)の組成、熱膨張係数、徐冷点、軟化点、作業点、液相温度、液相温度の粘度、バリウム長石結晶の析出温度、日本薬局方アルカリ溶出試験およびJIS R3502アルカリ溶出試験によるアルカリ溶出量を示すものであ

る。

以下 余 白

表

(重量%)

試料No 組成	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	74.8	75.5	76.0	74.9	74.8	74.5	71.9	75.4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.7	10.0	10.0	11.2	10.0	10.0	11.5	10.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	6.5	6.2	6.5	6.5	6.5	6.8	5.4
Na <sub>2</sub> O	6.5	6.0	5.5	6.0	7.0	6.5	6.4	7.0
K <sub>2</sub> O	1.0	1.0	1.5	0.7	1.0	1.0	2.7	-
CaO	1.0	1.0	0.8	0.7	0.7	0.5	0.5	1.50
MgO	-	-	-	-	-	-	0.2	-
BaO	-	-	-	-	-	1.0	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	0.20
熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) [30~380℃]	49.5	47.5	47.0	47.0	52.0	50.0	55.0	48.0
徐冷点(℃)	585	587	585	585	580	582	560	570
軟化点(℃)	798	802	800	795	792	795	782	780
作業点(℃)	1180	1188	1190	1180	1165	1165	1135	1163
液相温度(℃)	950	965	970	960	955	960	949	1040
粘度(log η)	5.7	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.5	4.8
バリウム長石結晶析出温度(℃)	-	-	-	-	-	1200	-	-
日本薬局方アルカリ溶出量による アルカリ溶出量(mf)	0.08	0.09	0.10	0.12	0.11	0.10	0.10	0.10
JIS R3502 アルカリ溶出量による アルカリ溶出量(mg)	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03

表の各試料は、以下のようにして調製した。

まず表の組成になるようにガラス原料を調査した後、白金ルツボに入れ、1550℃、6時間の条件で熔融し、各特性の測定に供するために必要な形状に成形した。

表から明らかなように本発明のガラスは、熱膨張係数が $47.0 \sim 52.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、液相温度の粘度が5.6～5.7であり、またバリウム長石結晶が析出せず、アルカリ溶出量が少なく、優れた化学的耐久性を有していることがわかる。

それに対し、比較例であるNo.6～8の各試料は、アルカリ溶出量は少なかったが、No.6の試料はバリウム長石結晶が析出し、またNo.7の試料は熱膨張係数が $55 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と高く、耐熱性が悪いと思われる。さらにNo.8の試料は液相温度の粘度が4.8と低かった。

尚、表中の熱膨張係数は、約5φ×50mmのロッド状に成形した試料を用いて平均線熱膨張測定器によって測定した。

液相温度は、約120×20×10mmの大きさの白金

ボートに粉碎した試料を充填し、これを温度勾配炉内に入れて16時間保持した後、炉内からボートを取り出して放冷し、顕微鏡を用いてガラス中の結晶の有無を調べ、結晶の析出した最高温度をそのガラスの液相温度と見做した。また液相温度の粘度は、徐冷点、軟化点、作業点とFulcherの粘性計算式によって計算して求めた。

バリウム長石結晶の析出温度は、上記白金ボートに粉碎した試料と3×5×100mmのシリマナイト耐火物片を入れ、1300℃で5時間熔融し、これを温度勾配炉内に入れて100時間保持し、ガラスと耐火物との界面でバリウム長石の結晶が析出した最高温度を示した。

〔発明の効果〕

以上のように本発明の医薬用硼珪酸ガラスは、BaOを含有しないためバリウム長石結晶を析出せず、熱膨張係数が低いために耐熱性が高く、また液相温度の粘度がlog ηで5.0以上であるため、成管中に結晶を析出して失透することがない。さらに日本薬局方及びJIS R3502に規定のあるアル

特開平4-74731(4)

カリ溶出量を満足するため、医薬用アンプル、バイヤル、注射器等の医療器具及び化学用体積計に使用される無色透明の医薬用硼珪酸ガラスとして好適である。

特許出願人 日本電気硝子株式会社

代表者 岸 田 清 作